

DOCKET NO.: 273841US2PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Helmut MAEUSER

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR04/00013

INTERNATIONAL FILING DATE: January 7, 2004

FOR: METHOD FOR PROTECTING METAL-CONTAINING STRUCTURES, APPLIED TO SUBSTRATES, AGAINST CORROSION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	103 00 388.6	09 January 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR04/00013. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

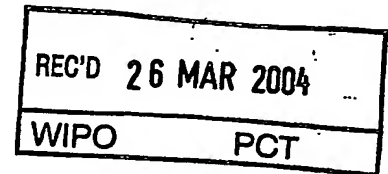
Surinder Sachar

Marvin J. Spivak
Attorney of Record
Registration No. 24,913
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 00 388.6

Anmeldetag: 09. Januar 2003

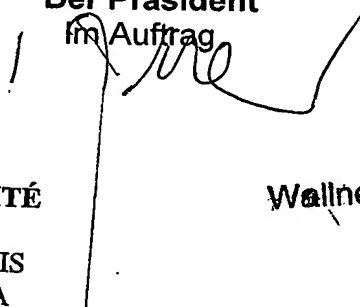
Anmelder/Inhaber: Saint-Gobain Sekurit Deutschland GmbH & Co. KG,
52066 Aachen/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Schützen von auf Substraten aufge-
brachten metallhaltigen Strukturen gegen Korrosion

IPC: C 23 F, G 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag



Wallner

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA

Saint-Gobain Sekurit
Deutschland GmbH & Co. KG
Aachen

ded
08.01.2003

5 Verfahren zum Schützen von auf Substraten aufgetragenen
 metallhaltigen Strukturen gegen Korrosion

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Schützen von auf Substraten aufgetragenen metallhaltigen Strukturen, insbesondere von elektrischen Leiterbahnen, gegen Korrosion.

- 10 Es ist allgemein bekannt, dass auf Fahrzeug-Fensterscheiben, die zumeist aus Glas bestehen, aber zunehmend auch aus Kunststoffen (z. B. Polycarbonat) gefertigt werden, zu unterschiedlichen Zwecken Strukturen von elektrischen Leiterbahnen oder -feldern aufgebracht werden. Sie werden als Antennen, Heizfelder, Sensoren und dgl. genutzt. Auch im Baubereich sind, insbesondere bei Dachverglasungen, Regensensoren Stand der Technik. Auf vorgespannten Glasscheiben werden solche Strukturen z. B. auch als Bruchsensoren (Ruhestromschleifen) für Innenanwendungen genutzt.

- 15 Die besagten Strukturen werden in der Regel in großindustriellem Maßstab auf Glassubstraten durch Siebdrucken einer Einbrennpaste mit hohem Silberanteil erzeugt und eingebrannt. Das Einbrennen geht zumeist einher mit dem Aufheizen der Glasscheibe zum Biegen und anschließenden Vorspannen, wenn es sich um eine monolithische Glasscheibe handelt.

- 20 Sind solche Leiterstrukturen auf der Außenseite der Fensterscheibe angeordnet, wie es insbesondere bei Feuchte- oder Regensensoren der Fall ist, kann es nach länger währendem exponiertem Einsatz unter Witterungsbedingungen zu korrosiven Erscheinungen kommen. Man hat dazu schon verschiedene Schutzmaßnahmen vorgeschlagen.

- 25 So beschreibt DE-OS 2 231 095 das Auftragen eines dielektrischen Materials (Lack) über Leiterstrukturen, die auf einer Glasscheibenoberfläche als Heizleiter verwendet werden. DE-C1-100 15 430 beschreibt einen kapazitiv arbeitenden Sensor zum Erfassen von Kondensaten auf einer Glasscheibenfläche, auf dessen Elektroden eine dielektrische Passivierungsschicht aufgetragen ist. Das Auftragen einer zusätzlichen Schicht zielt über die bereits eingebrannte Struktur ist allerdings im Produktionsprozess ein sehr hinderlicher, zeitraubender und arbeitsintensiver Zwischenschritt, zumal er mit hoher Präzision ausgeführt werden muss. Liegt ein solcher Sensor z. B. im Wischfeld von Fahrzeug-Scheiben-

wischern, so nutzt sich die Schutzschicht im Lauf der Zeit ab und muss ggf. erneuert werden.

Es ist an sich bekannt, dass Metalle gegen Elektrokorrosion durch Beaufschlagen mit einer elektrischen Spannung wirksam geschützt werden können. Unter dem Internet-Link :
5 <http://docserver.bis.uni-oldenburg.de/publikationen/dissertation/2000/ducper00/pdf/kap02.pdf> ist eine Dokumentation zu diesem Thema verfügbar. Im Ergebnis wird dort für den Korrosionsschutz von Eisen festgestellt, dass das Metall durch Anlegen einer genügend starken elektrischen äußeren Spannung ein Mischpotential eingestellt wird, das oberhalb eines für den Werkstoff zu ermittelnden Passivierungspotentials liegt. Nach einmal eingetretener Passivierung kann dieser Zustand mit sehr geringer Stromdichte aufrechterhalten werden. Die Passivstromdichte sei mit der Korrosionsstromdichte vergleichbar und liegt für Eisen bei $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, während die Passivierungsstromdichte etwa $0,2 \text{ A}/\text{cm}^2$ beträgt.

10 WO-A1-01/07 683 beschreibt eine entsprechende Anwendung zum Schutz von Beton-Armierungen aus Stahl gegen Korrosion. Man speist durch ein Anodensystem eine gesteuerte niedrige Gleichspannung in die Stahlarmerung ein, um Differenzen des Oberflächenpotentials aufzuheben und ein gleichmäßiges Potential bereitzustellen, wodurch Korrosion verhindert wird.

15 In anderen bekannten Anwendungen wird eine Wechselspannung zum Passivieren von Metallen gegen Korrosion vorgeschlagen. Allerdings wurde bei Stählen beobachtet, dass die Korrosion mit einer Passivierungs-Wechselspannung rascher als bei Verwendung von Gleichspannung fortschritt. Dies wird mit einem Abbau der Passiv-Oberflächenschicht durch die Wechselspannung erklärt.

20 Es wurde jedoch auch beobachtet, dass mit ansteigender Frequenz der Wechselspannung die Korrosionsneigung der damit beaufschlagten Struktur sinkt bzw. die Schutzwirkung verbessert wird. Das wird damit erklärt, dass der Polaritätswechsel der Stromrichtung schneller abläuft als die Diffusion der korrodierenden Ladungsträger durch die Passivschicht.

25 Die Höhe der Passivierungsspannung muss individuell für das zu vor Korrosion zu schützende Material bestimmt werden. Man kann in der Regel einen ausgeprägten Passivierungsbereich in Abhängigkeit von der Höhe der äußeren oder Passivierungsspannung ermitteln, in dem der Korrosionsstrom (proportional zur Geschwindigkeit der Metallauflösung) minimiert ist, ggf. gegen Null geht, was bedeutet, dass keine Korrosion mehr stattfindet. Bei zu kleinen äußeren Spannungen wird keine hinreichende korrosionshemmende Wirkung erzielt („aktiver“ Bereich), während bei zu hohen Spannungen (oberhalb des

„Durchbruchspotentials“) ein sogenannter „transpassiver“ Zustand eintritt, in dem die Schutzwirkung versagt und der Korrosionsstrom wieder deutlich ansteigt.

Anwendung dieser elektrischen Passivierung sind im Wesentlichen für Stahlkonstruktionen im Bauwesen bekannt.

- 5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zum Schützen von der Witterung ausgesetzten metallhaltigen Strukturen auf Substraten, insbesondere auf Glasscheiben, gegen witterungsbedingte Korrosion anzugeben, das eine zusätzliche passivierende Beschichtung der elektrisch leitfähigen Strukturen erübrigen kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Die Merkmale der Unteransprüche geben vorteilhafte Weiterbildungen dieses Verfahrens an.

- 10 Der Erfindung liegt die Überlegung zugrunde, dass auch die eingangs erörterten leitfähigen Oberflächen-Strukturen mit Metallen, insbesondere Silber, passivierbare Systeme sein könnten, die durch Anlegen einer geeigneten elektrischen Spannung gegen Korrosion geschützt werden könnten.
- 15

- In einer Reihe von Versuchen wurde tatsächlich festgestellt, dass das industriell für auf Glas- oder Kunststoffscheiben aufgedruckte Strukturen, wie Feuchtesensoren, Antennen- und Heizleiter verwendete Material, nämlich eine Siebdruckpaste aus einer Glasfritte mit hohem Silberanteil, durch Beaufschlagen sowohl mit Gleichspannung als auch mit Wechselspannung wirksam gegen eine rasche Korrosion geschützt werden kann. Es ist jedoch nicht zwingend erforderlich, die Passivierungsspannung ständig an den Elektroden anlie-
- 20
- gen zu lassen.

- Entscheidend ist die Anordnung der Leiterstruktur. Für die elektrische Passivierung und damit den aktiven Korrosionsschutz ist eine Potentialdifferenz zwischen zwei auf der Substratoberfläche selbst oder in anderer Weise eng benachbarten, nicht galvanisch miteinander verbundenen elektrischen Leitern in Höhe der Passivierungsspannung erforderlich. Bei kapazitiv arbeitenden Sensoren ist dies besonders einfach realisierbar. Aber auch andere Anwendungsfälle, z. B. Antennenstrukturen, die ebenfalls kapazitiv gekoppelt werden können, sind bei einer geeigneten räumlichen Anordnung zu einem Gegenpol mit dem hier beschriebenen Verfahren passivierbar. So kann z.B. ein System mit einem Signalleiter, der parallel zu einer Masseschiene (Masse oder +12V), geführt wird, durch die Auswahl einer geeigneten Signalamplitude und ggf. Frequenz passiviert werden.
- 25
- 30

Bislang ist es üblich und (nach bestimmten Hersteller-Prüfnormen) statthaft, für die Durchführung des Salzsprühnebeltests nach DIN 50021 auf zu testenden Fahrzeug-Glasscheiben vorhandene aufgedruckte Leiterstrukturen abzudecken, um sie nicht der künstlichen aggressiven Bewitterung auszusetzen, denn man muss annehmen, dass diese Strukturen bei den verschärften, korrosiven Einwirkungen für die ganze Bauteil-Lebensdauer simulierenden Testbedingungen sicher zerstört werden.

Nach Durchführung des besagten Tests an einer Anzahl von während der Durchführung des Tests mit einer Passivierungsspannung beaufschlagten Testmustern waren bei visueller Beurteilung selbst nach 240 Stunden Verweildauer nur relativ geringe Korrosionserscheinungen festzustellen. Diese Korrosion führte jedoch nicht zu einem vollständigen Funktionsausfall der betreffenden Struktur.

Die mögliche elektrische Passivierung durch Anlegen einer relativ geringen elektrischen (Wechsel-)Spannung eröffnet die Möglichkeit, durch Siebdrucken auf Substraten, insbesondere auf Glas, hergestellte silberhaltige Leiterstrukturen auch in solchen Außenanwendungen kostengünstig einsetzen zu können, wo bislang entweder die bekannten Maßnahmen gegen Korrosion notwendig waren oder auf diese Strukturen zugunsten anderer Lösungen (z. B. optische oder kapazitive Sensoren hinter einer Glasscheibe) verzichtet wurde. Die schützende Wirkung durch Anlegen einer elektrischen Spannung verbraucht nur sehr wenig Energie, so dass insoweit nur vernachlässigbare zusätzliche Betriebskosten entstehen. Mit gemessenen Stromdichten von $<10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ stellen sich im Passivierungsmodus Ruhestrome ein, die um Größenordnungen unter den im Automobilbereich zulässigen Werten von 1,5 mA liegen.

Im Automobilbereich können nunmehr silberhaltige Leiterstrukturen auf der Außenseite der Fensterscheiben für Sensoren oder sonstige Verwendungen im Nassbereich ohne Abdeckung realisiert werden. Im Baubereich wird das Anbringen gedruckter Regen- oder Bruchsensoren auf den Außenscheiben z. B. von Dachfenstern möglich. Die Kosten für die Beaufschlagung der Strukturen mit der schützenden Spannung sind vergleichsweise gering.

Man kann ggf. auf das Einbrennen von gedruckten Strukturen verzichten, das in der Regel deren mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit erhöhen soll. Dann wird auch der Einsatz von anderen Substraten als Glas, z. B. Kunststoffscheiben, vereinfacht.

Der Betrieb von Sensorstrukturen kann mit der elektrischen Passivierung sehr vorteilhaft kombiniert werden, wenn man die ohnehin erforderliche Sensor-Betriebsspannung bzw. Messspannung in den Bereich der passivierenden Spannung verlegt. Bislang hat man

den hier erörterten Zusammenhang nicht beachtet und die Sensoren mit den üblichen verfügbaren Elektroniken bei einer Spannung von etwa 3 V ~ betrieben. Dieser Spannungswert hat aber keine schützende, passivierende Wirkung. Auch liegen die üblichen Frequenzen für diese Mess-Wechselspannungen unterhalb der optimalen Frequenzen.

- 5 Der versuchsweise ermittelte Passivierungsbereich liegt bei Spannungswerten von deutlich weniger als 3 V. Ein Optimum (minimaler Korrosionsstrom) wurde bei 1,1 V und einer Frequenz von 3000 Hz bei sinusförmigem Spannungsverlauf gefunden und statistisch gesichert.

- 10 Während das optimale Spannungsniveau eindeutig definiert werden konnte, ist bezüglich der Frequenz nicht auszuschließen, dass sich auch bei Frequenzen von mehr als 3 kHz eine ähnliche Schutzwirkung bzw. geringe Korrosionsströme einstellen.

- Zur Vorbereitung von praxisrelevanten Tests, insbesondere des Salzsprühnebeltests nach DIN 50021, mit korrosionsanfälligen aufgedruckten leitfähigen Oberflächenstrukturen wurde zunächst in einer Reihe von Versuchen der Passivbereich des Materials ermittelt. Dazu wurde eine Reihe von Probeelektroden hergestellt, in denen das Material für die Oberflächenstrukturen flächig durch Siebdrucken auf ein Substrat aufgebracht war. Die Siebdruckfarbe besteht aus einer Glasfritte als Trägermaterial, Silber als elektrisch leitendem Metall mit einem Anteil von 80 %, und ggf. Farbstoffen.
- 15

- 20 Für die potentiodynamischen Versuche wurde folgender, an sich bekannter Aufbau benutzt :

- Eine Messzelle umfasst einen Behälter mit einer 5prozentigen Kochsalzlösung. In die Lösung werden eine Arbeitselektrode aus dem zu untersuchenden Material, eine Gegenelektrode aus Platin und eine Bezugselektrode (Silber/Silberchlorid-Elektrode) eingetaucht, wobei das Potential an der Bezugselektrode über eine Haber-Luggin-Kapillare abgegriffen wird. Für die Gleichspannungs- und Wechselspannungsversuche wurden jeweils geeignete Geräte (Potentiostat für Gleichspannung, Funktionsgenerator für Wechselspannung) verwendet. Schließlich diente ein Messrechner mit geeigneter Software zur Signalauswertung.
- 25

- 30 Die in diese Messzelle eingetauchten Proben wurden zunächst mit Gleichspannungen im Bereich von 0 bis 4 V (zwischen den Proben-Elektroden und der Gegenelektrode) beaufschlagt.

Zunächst war eine angemessene Zeitspanne für das Durchlaufen des genannten Spannungsbereichs zu ermitteln. Es zeigte sich, dass bei einem zu raschen Durchlaufen der besagten Spannungsbandbreite (2 Stunden) zwar ein geringer Rückgang des Korrosions-

stroms bei etwa 2 V = einsetzte, jedoch kein ausgeprägter Passivierungsbereich ausgebildet wurde. Dagegen war bei einer Laufzeit von 48 Stunden die Korrosion schon vor dem Erreichen einer Passivierung so weit fortgeschritten bzw. das Material so weit zerstört, dass sich ebenfalls kein Passivierungsbereich ermitteln ließ.

- 5 Mit einer Zeitspanne von 12 Stunden zum Durchlaufen der Spannungsbandbreite von 0 bis 4 V = wurde schließlich ein ausgeprägter Passivierungsbereich des untersuchten Materials zwischen etwa 0,75 und 1,8 V Gleichspannung gefunden.

Man untersuchte dann das Korrosionsverhalten bei Betrieb mit einer Wechselspannung in dem aufgefundenen reduzierten Passivierungsbereich zwischen 0,75 und 1,8 V.

- 10 Beaufschlagt man in gleicher Weise hergestellte Proben, die im Rahmen einer industriellen Fertigung als miteinander identisch anzusehen sind, mit einer Mischspannung (Gleichspannung mit überlagerter Wechselspannung), so steigen die Korrosionsströme grundsätzlich deutlich an. Allerdings wurde bei einer Frequenz von 3000 Hz eine gegenläufige Entwicklung gefunden.

- 15 Diese wurde durch weitere Versuche mit reiner Wechselspannung bestätigt. Hier zeigte sich, dass reine Wechselspannung grundsätzlich einen besseren Schutz bzw. eine deutlichere Reduzierung des Korrosionsstroms bewirkte als Gleich- oder Mischspannung.

- Die Versuche wurden deshalb mit realen Ausführungsmustern, nämlich Feuchtesensoren mit auf Glasscheiben aufgedruckten Kammelektroden, fortgesetzt, wobei diese während des Salzsprühnebeltests mit einer Wechselspannung von 1,1 V bei 3 kHz beaufschlagt wurden.

- 20 Der Korrosionsgrad der Probe-Strukturen nahm während der Testdauer ständig zu. Das Fortschreiten der Korrosion war selbst nach 240 h Verweildauer noch nicht abgeschlossen. Dennoch konnte nachgewiesen werden, dass die für die Sensorfunktion wichtige Kapazität der Kammelektroden nicht auf unbrauchbare Werte zurückging. Das bedeutet,
- 25 dass die Lebensdauer der leitfähigen Strukturen abgesehen von einer kaum sichtbaren äußeren Korrosion der Elektroden unter normaler Bewitterung und den realen Einsatzbedingungen den Erwartungen voll entsprechen wird.

Saint-Gobain Sekurit
Deutschland GmbH & Co. KG
Aachen

ded
08.01.2003

5

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schützen von auf einem Substrat aufgetragenen metallhaltigen Strukturen, insbesondere von elektrischen Leiterstrukturen, gegen korrosive, insbesondere gegen elektrokorrosive Angriffe, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Struktur zumindest temporär mit einer elektrischen Passivierungsspannung beaufschlagt, die im Bereich der Passivierung des betreffenden leitfähigen Materials liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die elektrische Passivierungsspannung zugleich als Messspannung für einen Sensor, insbesondere für einen kapazitiv arbeitenden Feuchtesensor verwendet.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Passivierungsspannung eine sinusförmig schwingende Wechselspannung verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Amplitude der Passivierungsspannung zwischen 0,75 V und 1,75 V, insbesondere bei 1,1 V liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Frequenz der Passivierungsspannung oberhalb von 2000 Hz, vorzugsweise zwischen 2000 und 4000 Hz liegt.

6. Verfahren zum Betreiben eines Sensors, insbesondere eines Feuchtesensors, auf einer der Witterung zugewandten Oberfläche eines Substrats, wobei der Sensor mindestens zwei Elektroden aus einem elektrisch leitfähigen, insbesondere mindestens ein Metall enthaltenden Material umfasst, die mit einer Speise- oder Messspannung beaufschlagt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass man den Sensor mit einer Speise- oder Messspannung im Bereich der elektrochemischen Passivierung des leitfähigen Materials des Feuchtesensors beaufschlagt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Sensor aus einem Silber enthaltenden und durch Siebdrucken auf ein Substrat, insbesondere auf eine Fensterscheibe, aufgebrachten Material mit einer im Bereich zwischen 0,5 und 1,5 Volt Wechselspannung liegenden Speise- oder Messspannung mit einer Frequenz von mehr als 2 kHz betreibt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Speise- oder Messspannung $1,1 \text{ V} \pm 0,2 \text{ V}$ und deren Frequenz $3000 \text{ Hz} \pm 100 \text{ Hz}$ oder ein ganzzahliges Vielfaches dieser Frequenz beträgt.

Saint-Gobain Sekurit
Deutschland GmbH & Co. KG
Aachen

ded
08.01.2003

Zusammenfassung

- 5 In einem Verfahren zum Schützen einer auf einem Substrat aufgetragenen metallischen Struktur, insbesondere von elektrischen Leiterstrukturen, gegen korrosive, insbesondere gegen elektrokorrosive Angriffe, beaufschlagt man **erfindungsgemäß** die Struktur zumindest temporär mit einer elektrischen Passivierungsspannung, die im Bereich der elektrochemischen Passivierung des betreffenden leitfähigen Materials liegt, in dem kein oder nur ein stark verringerter Korrosionsstrom fließt. Dieses Verfahren findet besonders vorteilhafte Anwendung bei leitfähigen Sensor-Strukturen, die auf Fensterscheiben von Gebäuden und/oder Fahrzeugen durch Siebdrucken einer silberhaltigen Farbe oder Paste aufgebracht wurden, und ggf. mit einer im Passivierungsbereich liegenden Speise- oder Messspannung betrieben werden können.

10
15
